

Document 3 (FP/N-55-11US)

JP-B2 No.H2-15677

Date of Publication: April 12, 1990

Application No.: S61-169515

Date of Application: July 18, 1986

Publication (Kokai) No.: S63-28996

Date of Publication (Kokai): February 6, 1988

Inventors: Hideaki URUSHIBATA, Toshio SATO, Junji KONDO, Masaki  
INOUE and Takashi ITOI

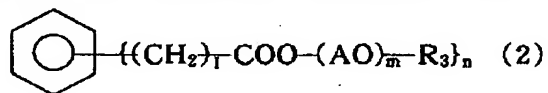
Applicant: Kao Corporation

Claim:

1. A sizing agent composition for paper making comprising an aqueous dispersion obtained by dispersing a mixture of a ketene dimer to be represented by the general formula (1)



(wherein  $R_1$  and  $R_2$  are each an alkyl group having 8 to 24 carbon atoms, an alkenyl group or an aryl group) and an ester compound to be represented by the general formula (2)



(wherein  $R_3$  is an alkyl group having 1 to 20 carbon atoms or an alkenyl group; AO is an alkylene oxide having 2 to 4 carbon atoms;  $l$  is an integer of 0 to 5;  $m$  is an integer of 0 to 200; and  $n$  is an integer of 1 to 4) at a weight ratio of 99.8/0.2 to 80/20 into water.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特許公報(B2)

平2-15677

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成2年(1990)4月12日

D 21 H 17/00  
17/14  
17/53

7921-4L D 21 H 3/02  
7921-4L 3/08  
7921-4L 3/60

発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 製紙用サイズ剤組成物

⑯ 特 願 昭61-169515

⑰ 公 開 昭63-28996

⑱ 出 願 昭61(1986)7月18日

⑲ 昭63(1988)2月6日

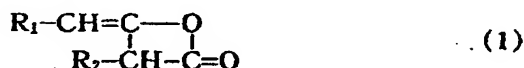
⑳ 発 明 者	漆 畑 英 明	和歌山県和歌山市西浜1450
㉑ 発 明 者	佐 藤 利 男	和歌山県和歌山市坂田732の2
㉒ 発 明 者	近 藤 純 二	和歌山県和歌山市西浜1450
㉓ 発 明 者	井 上 雅 喜	和歌山県和歌山市西浜1130
㉔ 発 明 者	糸 井 隆	和歌山県和歌山市西浜1450
㉕ 出 願 人	花 王 株 式 会 社	東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
㉖ 代 理 人	弁 理 士 古 谷 肇	
審 査 官	宮 本 晴 視	

1

2

⑳ 特許請求の範囲

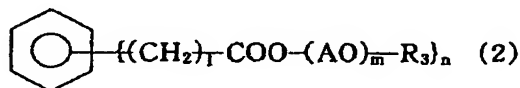
1 一般式(1)



(式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は炭素数8～24のアルキル基、アルケニル基又はアリール基である。)

で示されるケテン二量体と、

一般式(2)



(式中、R<sub>3</sub>は炭素数1～20のアルキル基又はアルケニル基、AOは炭素数2～4のアルキレンオキサイドであり、lは0～5、mは0～200、nは1～4の整数である。)

で示されるエステル化合物

との、重量比99.8/0.2～80/20の混合物を水に分散した水分散体からなることを特徴とする製紙用サイズ剤組成物。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は製紙用サイズ剤組成物に関する。更に詳しくは、抄造水のpHが中性もしくはアルカリ性領域で使用可能であり、ケテン二量体微粒子の分散安定性が良好な新規製紙用サイズ剤組成物に関する。

〔従来の技術〕

従来より製紙用サイズ剤としてロジンもしくは強化ロジン(マレイン化ロジン)が広く利用されている。しかしながら、このロジン系サイズ剤は硫酸アルミニウムによる定着を必要とする為、多くの問題を有している。即ち、硫酸アルミニウムによる定着は、抄造時の抄造水のpHが低い(酸性)為、抄紙機械の損傷が大きく紙の印刷適正を悪くし、更に紙の長期保存による変色の恐れ及び排水処理の負荷が重い等の欠点が指摘されてきた。

又、填料として炭酸カルシウムを使用した時、炭酸カルシウムが酸性溶液中で分解する為、ロジン系サイズ剤は使用出来ない。炭酸カルシウムはタルクに比較し安価であり、しかも国内有数の豊

富な資源でもあり容易に入手でき、且つ白色度も高い為、紙の増料として使用すれば、有効であることは判っているものの上記の理由によりその使用が極めて制限されているのが現状である。この為、上記欠点を克服した、紙質を劣化させず排水処理が軽減可能となり、しかも炭酸カルシウムの使用可能な中性抄紙用サイズ剤の開発が望まれている。

近年この目的を達成すべく、種々の中性サイズ剤が提案されているが、中でもケテン二量体を水にコロイド状に分散したサイズ剤が最も有望であると考えられており、数多くの特許が出願されている。

#### 〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、これら多くの研究努力にもかかわらず、ケテン二量体系サイズ剤にはサイズ効果の発現に時間がかかること、及びケテン二量体粒子が安定な分散液として保持されることが難しいという欠点を有している。

一般にケテン二量体系サイズ剤を使用した場合、抄造直後のサイズ性能が悪く、使用したサイズ剤の量に比べて十分なサイズ性能を得るには経時が必要であると言われている。この問題は一般にはサイズ効果の立ち上がりが悪いという表現で指摘されているが、この立ち上がりの悪さは次の様な欠点につながることは容易に想像される。即ち、筆記用紙やミルクカートの様な最終製品に高いサイズ効果を要する紙に対しては、その品質管理を困難とする。また高いサイズ効果を得るために、数日を経過して出荷しなければならないが、この出荷までの保存は紙のコスト高になることは言うまでもない。一方、塗工紙の場合には塗工の工程における吸液量を制御するために内添サイズ剤が使用されている。現在、塗工は、抄紙から連続的に行われることが多く、この場合には、湿紙が乾燥された直後（抄造直後）にサイズ効果が発現しないと全く役立たない。ケテン二量体系サイズ剤には、中性領域で使用できる。低添加量でサイズ効果が出る。高サイズ紙が得られる等の優れた性能があるにもかかわらず、上記の理由によりその使用が極めて制限されているのが現状である。

又、サイズ剤組成物の分散安定性、貯蔵安定性、特に機械的安定性についても充分な考慮が払

われなければならないことは当然である。機械的安定性とはサイズ剤輸送時、又はサイズ剤使用時の外部からの機械的シエアーに対する安定性を指し、分散安定性のうち、特に重要視されるものである。もつともかかる分散安定剤は、サイズ剤組成物中の有効成分の濃度を低くすることにより改良される。しかしながら有効成分の濃度が低い商品は、輸送、充填等のコストが高くつき、又貯蔵の為に大容量の容器が必要となり、甚だしく不経済である。従つて、製紙業界では有効濃度が高く、分散安定性が良でしかもサイズ性能の立ち上がりが良く、優れたサイズ性能効果を持つサイズ剤の開発が望まれている。

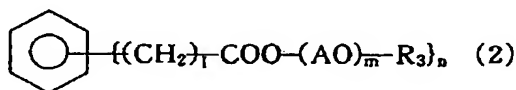
#### 〔問題点を解決するための手段〕

上記の様な状況に鑑み、本発明者らは、有効成分の濃度が高く、分散安定性、貯蔵安定性が良好な水性分散液、特にサイズ性能の立ち上がりが良く、優れたサイズ性能効果を持つ、ケテン二量体系製紙用サイズ剤組成物を見出すべく鋭意研究の結果、ある特定の化合物をケテン二量体と混合することにより、有効成分の濃度が高い領域でも分散安定性が良く、しかもサイズ性能の立ち上がりが良く、優れたサイズ性能効果を持つ、サイズ剤組成物が得られることを見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明は下記一般式(1)で示されるケテン二量体と、一般式(2)で示されるエステル化合物との重量比99.8/0.2~80/20の混合物を水に分散した水分散体からなることを特徴とする製紙用サイズ剤組成物に係わるものである



(式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は炭素数8~24のアルキル基、アルケニル基又はアリール基である。)



(式中、 $R_3$ は炭素数1~20のアルキル基又はアルケニル基、AOは炭素数2~4のアルキレンオキシサイドであり、 $L$ は0~5、 $m$ は0~200、 $n$ は1~4の整数である。)

本発明を構成するケテン二量体としては特開昭

48-48702号公報、特開昭52-110906号公報、特開昭52-118010号公報、特開昭55-98997号公報、特開昭55-116898号公報、特開昭60-99097号公報等に開示されている公知のケテン二量体をいずれも使用できる。

上記一般式(1)に示したケテン二量体において、 $R_1$ 及び $R_2$ は、各々炭素数8~24、好ましくは12~22のアルキル基、アルケニル基又はアリール基である。この $R_1$ 及び $R_2$ で示される基の具体例としては、例えばオクチル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシル基等のアルキル基、オクテニル、デセニル、ドデセニル、テトラデセニル、ヘキサデセニル、オクタデセニル、エイコセニル基等のアルケニル基、オクチルフエニル、ノニルフエニル、ドデシルフェニル基等のアリール基が例示できる。これらのうちアルキル基が最も好ましいが、上記ケテン二量体は一種単独に限らず、二種以上の混合物でもよい。

本発明に係る上記一般式(1)で示されるケテン二量体を得るには、例えば原料脂肪酸混合物を三塩化リンと反応させ、脂肪酸塩化物を得、次いで3級アミン触媒の存在下で脱塩酸反応を行う公知の方法を適用すればよい。

本発明を構成するもう一つの成分である一般式(2)で示されるエステル化合物において、 $R_3$ は炭素数1~20、好ましくは4~18のアルキル基又はアルケニル基を示す。この $R_3$ で示される基の具体例としては、例えばブチル、オクチル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル基等のアルキル基、ブテニル、オクテニル、デセニル、ドデセニル、テトラデセニル、ヘキサデセニル、オクタデセニル基等のアルケニル基が例示できる。AOは炭素数2~4のアルキレンオキサイドを示し、具体的には、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドである。もちろんそれらの混合物であつても構わない。又Lは0~5、mは0~200、nは1~4の整数でなければ、分散安定性かつ立ち上がりの良好なる製紙用サイズ剤組成物は得られない。即ち、一般式(2)で示されるエステル化合物は単環式カルボン酸エステルであり、単環式カルボン酸としては、フェニル酢酸、安息香酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等を挙げる

ことができる。又、本エステル化合物は部分エステルでも構わない。

更には、一般式(1)で示されるケテン二量体と一般式(2)で示されるエステル化合物の融合割合が重要であり、その重量比率が99.8/0.2より大きくなると分散安定性が著しく悪化し、80/20より小さくなると、立ち上がり不良となるといった現象が見られ、その重量比率は99.8/0.2~80/20の範囲内でなければならない。

本発明になるサイズ剤組成物を得るには、まず上記ケテン二量体をその融点以上の温度で融解し、その中へ本発明のエステル化合物を溶解せしめる。次いでこの混合物の融解状態を保つたまま、予め加温しておいた水の中へ混合分散する。この分散時の温度は100℃以下、好ましくは80℃以下であることが望ましい。あまり高温であると、ケテン二量体は水と反応してサイズ効果を有しない反応生成物を与える恐れがある。

またこの混合分散に際し、適当な乳化剤もしくは分散剤を必要とするが、この分散剤にはケテン二量体の乳化剤、分散剤として公知のものを使用し得る。即ち各種の非イオン性、陽イオン性の界面活性剤や分散剤であるが、これらの好ましい例として次の様な化合物を挙げる事ができる。

非イオン性の界面活性剤や分散剤としては、炭素数8~18の高級アルコールもしくは脂肪酸のポリエチレンオキサイド付加物、オクチルフエノールやノニルフエノールの様なアルキルフエノールのポリエチレンオキサイド付加物（油化学、第10巻、第5号、282頁）、及びこれら高級アルコール、脂肪酸、アルキルフエノールのポリプロピレンオキサイドとポリエチレンオキサイドのブロック又はランダム付加物（特開昭50-53608号公報、特公昭55-37639号公報）、ポリビニルアルコールや酸化澱粉の様な非イオン性のポリマー類（特開昭55-132799号公報）等を例示できる。

陽イオン性分散剤の例としては、カチオン化澱粉やポリアルキレンポリアミドのエピハロヒドリン変性物（特開昭48-48702号公報）、ポリエチレンイミン、ポリビニルピリジン、カチオン性ポリウレタン樹脂等（特開昭55-132799号公報）、カチオン性ビニル共重合体（特開昭60-99097号公報、特開昭60-104599号公報、特開昭60-219245号公報、特開昭60-220137号公報）等を挙げるこ

とが出来る。

また、陰イオン性分散剤としてはナフタレンスルホン酸ソーダホルムアルデヒド縮合物やリグニンスルホン酸ソーダ（特開昭55-116898号公報）等を例示できる。

これらの内では、陽イオン性分散剤が最も好ましい。これら乳化剤、分散剤の添加量としてはケテン二量体とエステル化合物との混合物に対して5～70重量%、好ましくは10～40重量%である。分散剤配合量がこれより少ないとサイズ剤分散液の安定性が悪く、また余り多量に添加するとサイズ効果を低下させるので好ましくない。

本発明のサイズ剤を歩留りよく使用するために、定着剤の使用が有効であるが、その定着剤としてはカチオン性ポリマーが好ましい。定着剤として使用されるカチオン性ポリマーの好ましい例としてはカチオン化澱粉、カチオン化セルロース、ポリアミド系ポリマー、ポリエチレンイミン、ポリビニルピリジン及びその四級化物、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート及びその四級化物、ポリジエチルアミノエチルメタクリレート及びその四級化物、またこれらカチオン性モノマーとアクリルアミドとの共重合体等を例示できる。

本発明の実施に当たって、本発明のサイズ組成物はバルブ重量に対する固形分として0.01～2重量%、好ましくは0.05～1重量%添加される。これらサイズ剤の添加水準は目的とする紙が要求サ

表

イズ度に応じて加減されることは言うまでもない。

既に述べた様に、本発明になるサイズ剤組成物は水に分散された形態で用いられるが、水中に分散されたサイズ剤粒子の粒径は5ミクロン以下、好ましくは1ミクロン以下であることが望ましい。粒径が5ミクロンより大きい場合には分散液の安定性が損なわれたり、サイズ効果が劣つたりする恐れがある。サイズ剤粒子の分散にはホモキサー、超音波乳化機、高圧吐出型ホモジナイザー等が使用できる。

〔発明の効果〕

本発明のサイズ剤組成物は、分散安定性が良く、更にサイズ性能の立ち上がりが良く、優れたサイズ性能効果を示すものである。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例をもつて詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に制約されるものではない。

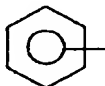
#### 実施例 1

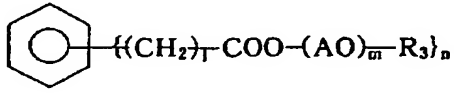
＜サイズ剤分散液の調整＞

表1に示す各種のケテン二量体とエステル化合物を70～80℃で融解混合し、表2に示す各種分散剤を含む温水（70～80℃）を加え、高圧吐出型ホモジナイザーで圧力200kg/cm<sup>2</sup>にて乳化し、更に冷却してサイズ剤組成物を得た。

得られたサイズ剤組成物の組成及び使用分散剤を表1、2に示す。


1

サイズ剤組成物		ケテン二量体(1)	エステル化合物(2)					配合比率 (1)/(2)  (wt%)	分散剤 (3)	配合比率 {(1)+(2)}/(3)  (wt%)	サイズ剤固形分  (wt%)
				R <sub>3</sub>	AO*	l	m				
本発明品	1	硬化牛脂脂肪酸原料ケテンダイマー	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	0	0	4	99.6/ 0.4	A	70/30	20
	2	ヤシ油脂脂肪酸原料ケテンダイマー	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ~ C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	—	0	0	3	85.0/15.0	B	85/15	22

サイズ 剤組成 物	ケテン二 量体(1)	エステル化合物(2)						配合比率 (1)/(2) (wt%)	分散 剤 (3)	配 合 比 率 {(1)+(2)}/(3) (wt%)	サイ ズ剤 固形 分 (wt %)
			R <sub>2</sub>	AO*	I	m	n				
	3	オレイル ケテンダ イマー	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	0	0	3	90.2/ 9.8	C	60/40	15
	4	オクタデ シルケテ ンダイマ ー	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub>	EO	0	10	2	99.8/ 0.2	D	90/10	18
	5	デシルケ テンダイ マー	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	EO/PO (1/1モル比)	0	20	2	81.0/19.0	E	95/ 5	20
	6	ヘキサデ シルケテ ンダイマ ー	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	—	0	0	2	88.5/11.5	F	80/20	25
	7	オクタデ シルケテ ンダイマ ー	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	—	0	0	1	98.5/ 1.5	G	70/30	18
	8	〃	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	1	0	1	92.0/ 8.0	H	65/35	20
	9	〃	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	0	0	3	90.0/10.0	I	92/ 8	20
	10	硬化牛脂 脂肪酸原 料ケテン ダイマー	CH <sub>3</sub>	—	0	0	3	80.0/20.0	B	88/12	28
	11	〃	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	EO	0	150	4	92.7/ 7.3	D	75/25	18
	12	エイコシ ルケテン ダイマー	C <sub>19</sub> H <sub>39</sub>	—	0	0	1	95.0/ 5.0	H	85/15	20
比較品	13	オクタデ シルケテ ンダイマ ー	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	EO/PO/EO (1/1/1モル比)	0	30	4	99.9/ 0.1	A	70/30	15
	14	硬化牛脂 脂肪酸原 料ケテン ダイマー	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	BO	0	3	2	78.0/22.0	D	85/15	20
	15	〃	ソルビタンモノステアレート					90.0/10.0	A	90/10	20
	16	オレイル ケテンダ イマー	ソルビタンモノステアレートEO付加物 (EO=6モル)					85.0/15.0	B	82/18	18

11

12

サイズ 剤組成 物	ケテン二 量体(1)	エステル化合物(2)					配合比率 (1)/(2) (wt%)	分散 剤 (3)	配合比率 {(1)+(2)}/(3) (wt%)	サイズ剤 固形分 (wt%)
			R <sub>3</sub>	AO*	l	m	n			
17	〃	メチルステアート						92.0/ 8.0	E	73/27
18	ヘキサデ シルケテ ンダイマ ー	—						—	F	92/ 8
19	ヤシ油脂 脂肪酸原料 ケテンダ イマー	—						—	G	65/35
20	〃	—						—	H	84/16

注)

\*: EOはエチレンオキサイド単位、POはプロピレンオキサイド単位、BOはブチレンオキサイド単位を示す。

表

2

分散剤	組成(モル%)
A	2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピルジメチルステアリルアンモニウムクロライド/β-メタクリロイルオキシエチルジメチルエチルアンモニウムエトサルフェート/スチレン (3/67/30)
B	β-メタクリロイルオキシエチルジメチルステアリルアンモニウムクロライド/β-メタクリロイルオキシトリメチルアンモニウムクロライド/スチレン (7/73/20)
C	2'-メタクリロイルオキシエチル-(N,N-ジメチル)-2-ヒドロキシ-3-ステアリルプロピルアンモニウムクロライド/N-エチル-4-ビニルピリジニウムクロライド/アクリロニトリル (5/50/45)
D	アクリル酸ステアリル/β-メタクリロイルオキシエチルジメチルエチルアンモニウムエトサルフェート/2-ビニル-2-ピロリドン (10/40/50)

分散剤	組成(モル%)
E	メタクリル酸ステアリル/スチレン/β-メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド (10/50/40)
F	ノニルフエノールEO付加物(EO=9モル)
G	カチオン化澱粉(N=1.2%)
H	アクリルアミド/β-メタクリロイルオキシトリメチルアンモニウムクロライド (90/10)
I	ジシアンジアミド・ジエチレントリアミン縮合物のエピクロルヒドリン変成物

&lt;抄紙条件&gt;

本試験に用いた成紙は次に示す条件下で製造した。

パルプ: LBKP(カナディアンスタンダードフリーネス400ml)

サイズ剤: パルプ重量に対する固形分0.1%

定着剤: カチオン化澱粉(市販品)、パルプ重量に対する固形分0.2~0.8%

歩留向上剤: カチオン性ポリアクリルアミド系

高分子（市販品）、パルプ重量に対する固形分0.02%

填 料：重質炭酸カルシウム（市販品）、紙中炭酸カルシウムが12%になるように調節して添加

定着時pH：8.2

添加順序：パルプー填料ー定着剤ーサイズ剤ー歩留向上剤

抄 造：ツッピー角型手抄き機

プレス：3.5kgw/cm<sup>2</sup>×2分間

乾 燥：回転式ドライヤー、100℃/40秒間

坪 量：70g/m<sup>2</sup>

<サイズ度試験>

サイズ度試験は次に示す方法にて行つた。

サイズ度試験：ステキヒト法（JIS P-8122）

試験紙の四方を上方に折り曲げて舟型にし、2%NH<sub>4</sub>SCN水溶液上に浮かべる。

浮かべると同時に上方より1%FeCl<sub>3</sub>水溶液を一滴試験紙上に落とし、両水溶液が紙に浸透して接しチオシアン酸鉄の赤い斑点が3つ出現するまでの時間（秒）を測定した。

上記の条件にて抄造した紙のサイズ度を抄造直後、1日調湿（20℃×60%）後に測定した試験結果を表3に示す。

抄造直後のサイズ度は、サイズ効果の立ち上がりの良否を示し、数値の高いもの程良である。

<サイズ剤組成物の安定性試験>

サイズ剤組成物の分散安定性の試験は表1に示されるサイズ剤組成物を5℃、20℃、40℃の各温度で4週間放置した後のサイズ剤の分散状態を肉眼で観察して行つた。

その結果を表3に示す。

尚、表3に示した記号の意味は次の通りである。

○：乳化状態が初めのそれと殆ど変わらない。

△：乳化液がやや増粘しているが、使用可能である。

×：乳化液の増粘が著しいか又はゲル化して使用不可能である。或いはクリーミングの為使用不可能である。

サイズ剤組成物		定着剤 (%)	サイズ度(秒)		分散安定性		
			抄造直後	1日後	5℃	20℃	40℃
本発明品	1	0.5	24.0	35.4	○	○	○
	2	0.5	22.3	33.0	○	○	○
	3	0.7	23.6	36.2	○	○	○
	4	0.5	24.2	36.7	○	○	○
	5	0.75	23.0	34.5	○	○	○
	6	0.8	22.0	33.1	○	○	○
	7	0.5	24.8	35.9	○	○	○
	8	0.5	23.8	32.7	○	○	○
	9	0.5	22.3	32.8	○	○	○
	10	0.5	24.5	35.4	○	○	○
	11	0.8	25.4	37.7	○	○	○
	12	0.7	25.1	35.0	○	○	○
比較品	13	0.5	22.6	29.7	×	×	×
	14	0.5	17.4	25.6	○	○	△
	15	0.5	18.3	26.4	△	△	△
	16	0.7	16.4	23.9	○	○	○
	17	0.5	19.1	23.1	○	○	○
	18	0.85	14.3	22.0	×	×	×
	19	0.5	18.9	23.7	○	○	△
	20	0.6	15.8	20.2	×	×	×